

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003753

International filing date: 04 March 2005 (04.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-060581  
Filing date: 04 March 2004 (04.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

07.3.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 3月 4日  
Date of Application:

出願番号 特願2004-060581  
Application Number:

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

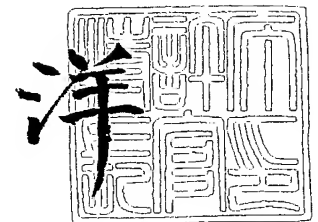
JP 2004-060581

出願人 日立化成工業株式会社  
Applicant(s):

2005年 4月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 16000550  
【提出日】 平成16年 3月 4日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08J 5/24  
B32B 15/08  
C08G 73/10

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社 下  
館事業所内  
【氏名】 竹内 一雅

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社 下  
館事業所内  
【氏名】 増田 克之

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社 下  
館事業所内  
【氏名】 柳田 真

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社 下  
館事業所内  
【氏名】 山口 真樹

【特許出願人】  
【識別番号】 000004455  
【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社  
【代表者】 長瀬 寧次  
【電話番号】 03-5381-2403  
【連絡先】 知的財産室

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 010043  
【納付金額】 21,000円

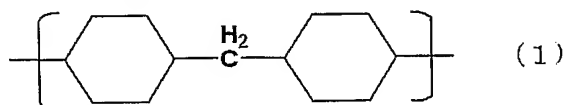
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

一般式 (1) の構造を有する樹脂を含む樹脂組成物を繊維基材に含浸して得られるプリプレグ。

## 【化 1】



## 【請求項 2】

樹脂組成物が、熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物である請求項 1 に記載のプリプレグ。

## 【請求項 3】

熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂である請求項 1 又は 2 に記載のプリプレグ。

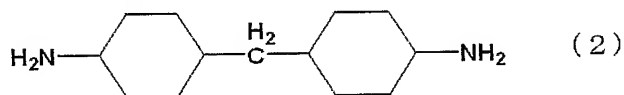
## 【請求項 4】

一般式 (1) の構造を有する樹脂が、ポリアミドイミド樹脂である請求項 1 乃至 3 に記載のプリプレグ。

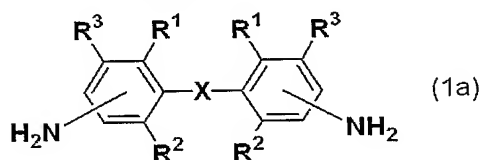
## 【請求項 5】

一般式 (1) の構造を有する樹脂が、一般式 (2) で表されるジアミン、(1a) または (1b) で表される芳香族環を 2 個以上有するジアミン及びシロキサンジアミンの混合物と無水トリメリット酸を反応させて得られるジイミドジカルボン酸を含む混合物とジイソシアネート化合物を反応させて得られるポリアミドイミド樹脂である請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のプリプレグ。

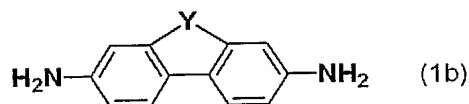
## 【化 2】



## 【化 3】

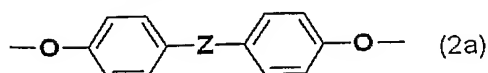


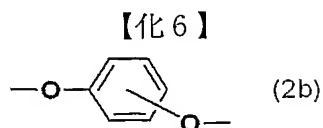
## 【化 4】



(式中、X は炭素数 1 ～ 3 の脂肪族炭化水素基、炭素数 1 ～ 3 のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、エーテル基、カルボニル基、単結合又は下記一般式 (2a) 又は (2b) で表される 2 価の基、Y は炭素数 1 ～ 3 の脂肪族炭化水素基、炭素数 1 ～ 3 のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、エーテル基、カルボニル基を示し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  はそれぞれ独立もしくは同一で水素原子、水酸基、メトキシ基、メチル基、ハロゲン化メチル基を示す。

## 【化 5】





但し、Zは、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、炭素数1～3のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、エーテル基、カルボニル基又は単結合である。）

【請求項 6】

エポキシ樹脂が、2個以上のグリシジル基を持つエポキシ樹脂である請求項1乃至5に記載のプリプレグ。

【請求項 7】

繊維基材の厚みが、5～50  $\mu\text{m}$ である請求項1乃至6のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項 8】

請求項1乃至7のいずれかに記載のプリプレグを所定枚数重ね、その片側または両側に金属箔を配置し、加熱加圧してなる金属箔張積層板。

【請求項 9】

請求項8に記載の金属箔張積層板に回路形成を施して得られる印刷回路板。

【書類名】明細書

【発明の名称】プリプレグ、金属箔張積層板及びこれらを使用した印刷回路板

【技術分野】

【0001】

本発明はプリプレグ及びこれを用いた金属箔張積層板、印刷回路板に関する。

【背景技術】

【0002】

プリント配線板用積層板は、電気絶縁性樹脂組成物をマトリックスとするプリプレグを所定枚数重ね、加熱加圧して一体化したものである。プリント回路をサブトラクティブ法により形成する場合には、金属張積層板が用いられる。この金属張積層板は、プリプレグの表面（片面又は両面）に銅箔などの金属箔を重ねて加熱加圧することにより製造される。電気絶縁性樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂などのような熱硬化性樹脂が汎用され、フッ素樹脂やポリフェニレンエーテル樹脂などのような熱可塑性樹脂が用いられることもある。

【0003】

一方、パーソナルコンピュータや携帯電話等の情報端末機器の普及に伴ってこれらに搭載される印刷回路板は小型化、高密度化が進んでいる。その実装形態はピン挿入型から表面実装型へさらにはプラスチック基板を使用したBGA（ボールグリッドアレイ）に代表されるエリアアレイ型へと進んでいる。BGAのようなベアチップを直接実装する基板ではチップと基板の接続は、熱超音波圧着によるワイヤボンディングで行うのが一般的である。このため、ベアチップを実装する基板は150℃以上の高温にさらされることになり、電気絶縁性樹脂にはある程度の耐熱性が必要となる。

【0004】

また、環境問題の観点からはんだの鉛フリー化が進み、はんだの熔融温度が高温化しており、基板にはより高い耐熱性が要求されるとともに、材料にもハロゲンフリーの要求が高まり臭素系難燃剤の使用が難しくなっている。

【0005】

さらに一度実装したチップを外す、いわゆるリペア性も要求される場合があるが、これにはチップ実装時と同程度の熱がかけられるため、基板にはその後、再度チップ実装が施されることになりさらに熱処理が加わることになる。これに伴いリペア性の要求される基板では高温でのサイクル的な耐熱衝撃性も要求され、従来の絶縁性樹脂系では繊維基材と樹脂の間で剥離を起こす場合がある。

【0006】

耐熱衝撃性、耐リフロー性、耐クラック性に優れ微細配線形成性を向上するために繊維基材にポリアミドイミドを必須成分とする樹脂組成物を含浸したプリプレグが提案されている（例えば特許文献1を参照）。

【0007】

さらに電子機器の小型化、高性能化に伴い限られた空間に部品実装を施された印刷回路板を収納することが必要となってきた。これには複数の印刷回路板を多段に配し相互をワイヤーハーネスやフレキシブル配線板によって接続する方法がとられている。また、ポリイミドをベースとするフレキシブル基板と従来のリジッド基板を多層化したりリジッドフレックス基板が用いられている。

【特許文献1】特開2003-55486号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記従来技術の問題点を解消し、金属箔や繊維基材との接着性に優れ、耐熱性に優れた可とう性の高い樹脂を薄い繊維基材に含浸することで、寸法安定性、耐熱性に優れ、印刷回路板としたときに折り曲げ可能で電子機器の筐体内に高密度に収納可能な印刷回路板及び該印刷回路板を与えるプリプレグ及び金属箔張積層板を提供するものである。

。【課題を解決するための手段】

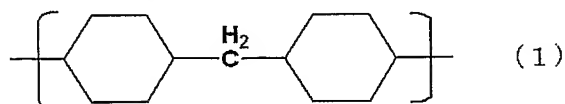
【0009】

本発明は、次のものに関する。

(1) 一般式 (1) の構造を有する樹脂を含む樹脂組成物を繊維基材に含浸し得られるプリプレグ。

【0010】

【化1】



(2) 樹脂組成物が、熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物である (1) に記載のプリプレグ。

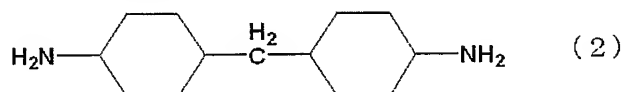
(3) 熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂である (1) 又は (2) に記載のプリプレグ。

(4) 一般式 (1) の構造を有する樹脂がポリアミドイミド樹脂である (1) 乃至 (3) に記載のプリプレグ。

(5) 一般式 (1) の構造を有する樹脂が、一般式 (2) で表されるジアミン、(1a) または (1b) で表される芳香族環を2個以上有するジアミン及びシロキサンジアミンの混合物と無水トリメリット酸を反応させて得られるジイミドジカルボン酸を含む混合物とジイソシアネート化合物を反応させて得られるポリアミドイミド樹脂である (1) 乃至 (4) のいずれかに記載のプリプレグ。

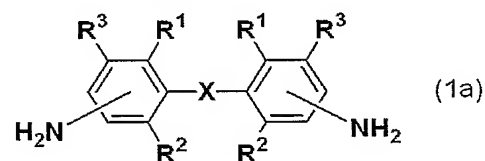
【0011】

【化2】



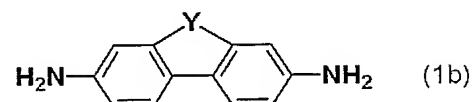
【0012】

【化3】



【0013】

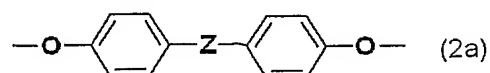
【化4】



(式中、Xは炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、炭素数1～3のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、エーテル基、カルボニル基、単結合又は下記一般式 (2a) 又は (2b) で表される2価の基、Yは炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、炭素数1～3のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、エーテル基、カルボニル基を示し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ はそれぞれ独立もしくは同一で水素原子、水酸基、メトキシ基、メチル基、ハロゲン化メチル基を示す。

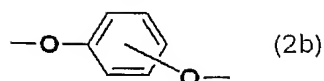
【0014】

【化5】



【0015】

【化6】



但し、Zは、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、炭素数1～3のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、エーテル基、カルボニル基又は単結合である。）

(6) エポキシ樹脂が、2個以上のグリシジル基を持つエポキシ樹脂である(3)又は(4)に記載のプリプレグ。

(7) 繊維基材の厚みが5～50 $\mu$ mである(1)乃至(5)のいずれかに記載のプリプレグ。

(8) (1)乃至(7)のいずれかに記載のプリプレグを所定枚数重ね、その片側または両側に金属箔を配置し、加熱加圧してなる金属箔張積層板。

(9) (8)に記載の金属箔張積層板に回路形成を施して得られる印刷回路板。

【発明の効果】

【0016】

本発明におけるプリプレグで得られる金属箔張積層板及び印刷回路板は任意に折り曲げ可能であり寸法安定性、耐熱性、耐PCT性に優れる。また、印刷回路板としたときに折り曲げ可能であるため電子機器の筐体内に高密度に収納可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明のプリプレグは、前記一般式(1)の構造を有する樹脂を含む樹脂組成物を繊維基材に含浸し得られるプリプレグである。本発明では、前記一般式(1)の構造を有する樹脂を使用する。一般式(1)の構造を有する樹脂としては、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、マレイミド樹脂などが挙げられるが、これらに限定したものではない。

【0018】

ポリイミド樹脂は一般式(2)のジアミンをテトラカルボン酸の二無水物とを等モルで反応させて一般式(1)の構造を有するアミック酸としたのちに脱水閉環して得ることができる。このときシロキサンジアミンや芳香族ジアミン、脂肪族ジアミンを併用して用いることが可能である。この場合、一般式(2)のジアミンとその他のジアミンの合計モル数が、テトラカルボン酸二無水物と等モルにすることが好ましい。

【0019】

マレイミド樹脂は一般式(2)のジアミンと無水マレイン酸をモル比で、1対2で反応させてビスマレイミドとした後に、トリアジン類や他の熱硬化性樹脂と混合して使用することが可能である。

【0020】

本発明では、特に一般式(1)の構造を有するポリアミドイミド樹脂を使用することが好ましい。特に一般式(2)で表されるジアミン、(1a)または(1b)で表される芳香族環を2個以上有するジアミン及びシロキサンジアミンの混合物と無水トリメリット酸を反応させて得られるジイミドジカルボン酸を含む混合物とジイソシアネート化合物を反応させて得る一般式(1)の構造を有するポリアミドイミド樹脂が好ましい。

【0021】

一般式(1)の構造を有するポリアミドイミド樹脂の合成は、一般式(2)で表されるジアミンaとそれ以外の芳香族環を2個以上有するジアミン、シロキサンジアミンの合計モルbとの混合比率が、 $a/b=0.1/99.9\sim99.9/0.1$ (モル比)であると好ましく、 $a/b=10/90\sim50/50$ であると更に好ましく、 $a/b=20/80\sim40/60$ であるとより一層好ましい。なお、上記一般式(2)で表されるジアミンとしては、ワダミン(新日本理化株式会社製商品名)等が例示できる。

【0022】



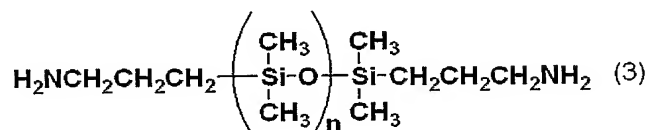
(1a) または (1b) で表される芳香族環を 2 個以上有するジアミン (芳香族ジアミン) としては、例えば 2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン (BAPP)、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] メタン、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、1, 3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、2, 2'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジアミン、2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) ビフェニル-4, 4'-ジアミン、2, 6, 2', 6'-テトラメチル-4, 4'-ジアミン、5, 5'-ジメチル-2, 2'-スルフォニル-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、3, 3'-ジヒドロキシビフェニル-4, 4'-ジアミン、(4, 4'-ジアミノ) ジフェニルエーテル、(4, 4'-ジアミノ) ジフェニルスルホン、(4, 4'-ジアミノ) ベンゾフェノン、(3, 3'-ジアミノ) ベンゾフェノン、(4, 4'-ジアミノ) ジフェニルメタン、(4, 4'-ジアミノ) ジフェニルエーテル、(3, 3'-ジアミノ) ジフェニルエーテル等が例示できる。

## 【0023】

本発明で使用するシロキサンジアミンとしては以下一般式 (3) ~ (6) のものが挙げられる。

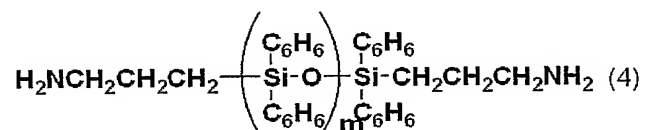
## 【0024】

## 【化7】



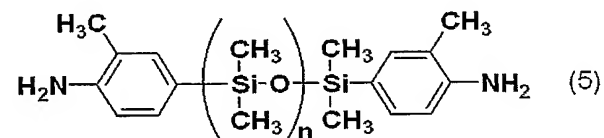
## 【0025】

## 【化8】



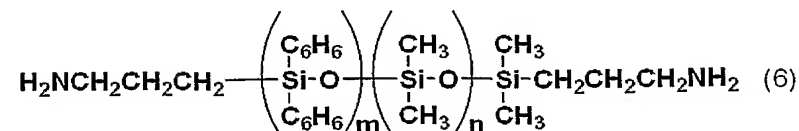
## 【0026】

## 【化9】



## 【0027】

## 【化10】



## 【0028】

なお、上記一般式 (3) で表されるシロキサンジアミンとしては、商品名: X-22-161AS (アミン当量 450)、商品名: X-22-161A (アミン当量 840)、X-22-161B (アミン当量 1500) (以上、信越化学工業株式会社製)、商品名: BY16-853 (アミン当量 650)、商品名: BY16-853B (アミン当量 2200)、(以上、東レダウコーニングシリコン株式会社製) 等が例示できる。上記一般式 (6) で表されるシロキサンジアミンとしては、商品名: X-22-9409 (アミ

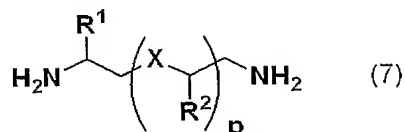
ン当量700)、商品名:X-22-1660B-3(アミン当量2200)(以上、信越化学工業株式会社製)等が例示できる。

【0029】

また一般式(2)で表されるジアミン以外に、脂肪族ジアミン類を用いてもよく、例えば脂肪族ジアミン類としては、下記一般式(7)で表される化合物を用いることができる。

【0030】

【化11】



(但し、式中Xはメチレン基、スルホニル基、エーテル基、カルボニル基又は単結合、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ はそれぞれ水素原子、アルキル基、フェニル基または置換フェニル基を示し、 $p$ は1~50の整数を示す。)

【0031】

$\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ の具体例としては、水素原子、炭素数が1~3のアルキル基、フェニル基、置換フェニル基が好ましく、フェニル基に結合していてもよい置換基としては、炭素数1~3のアルキル基、ハロゲン原子等が例示できる。

【0032】

脂肪族ジアミンは、低弾性率及び高Tgの両立の観点から、上記一般式(7)におけるXがエーテル基であることが好ましい。このような脂肪族ジアミンとしては、商品名:ジェファーミンD-400(サンテクノケミカル株式会社製、アミン当量400)、商品名:ジェファーミンD-2000(サンテクノケミカル株式会社製、アミン当量1000)等が例示できる。

【0033】

本発明の一般式(1)の構造を有するポリアミドイミド樹脂の製造方法に用いるジイソシアネートとしては、下記一般式(8)で表される化合物を用いることができる。

【0034】

【化12】



【0035】

式中、Dは少なくとも1つの芳香環を有する2価の有機基、又は、2価の脂肪族炭化水素基であり、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ で表される基、トリレン基、ナフチレン基、ヘキサメチレン基、2,2,4-トリメチルヘキサメチレン基及びイソホロン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの基であることが好ましい。

【0036】

上記一般式(8)で表されるジイソシアネートとしては、脂肪族ジイソシアネート又は芳香族ジイソシアネートを用いることができるが、芳香族ジイソシアネートを用いることが好ましく、両者を併用することが特に好ましい。

【0037】

芳香族ジイソシアネートとしては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート等が例示でき、MDIを用いることが特に好ましい。芳香族ジイソシアネートとしてMDIを用いることにより、得られるポリアミドイミドの可撓性を向上させることができる。

【0038】

脂肪族ジイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等が例示できる。

## 【0039】

芳香族ジイソシアネート及び脂肪族ジイソシアネートを併用する場合は、脂肪族ジイソシアネートを芳香族ジイソシアネートに対して5～10モル%程度添加することが好ましく、かかる併用により、得られるポリアミドイミドの耐熱性を更に向上させることができる。

## 【0040】

本発明で用いる熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ビスマレイミド樹脂、トリアジン-ビスマレイミド樹脂、フェノール樹脂等が挙げられ、ポリアミドイミド樹脂100重量部に対し熱硬化性樹脂1～200重量部を用いることが好ましい。本発明では、ポリアミドイミド樹脂中のアミド基と反応し得る有機基を有する熱硬化性樹脂が好ましく、グリシジル基を有するエポキシ樹脂が好ましい。本発明では、ポリアミドイミド樹脂100重量部に対し熱硬化性樹脂1～200重量部用いるが、1重量部未満では、耐溶剤性に劣り、また200重量部を超えると未反応の熱硬化性樹脂によりTgが低下し耐熱性が不十分となったり、可撓性が低下するため好ましくない。そのためポリアミドイミド樹脂100重量部に対し熱硬化性樹脂3～100重量部が好ましく、更に10～60重量部が特に好ましい。

## 【0041】

エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA、ノボラック型フェノール樹脂、オルトクレゾールノボラック型フェノール樹脂等の多価フェノール又は1,4-ブタンジオール等の多価アルコールとエピクロロヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエーテル、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等の多塩基酸とエピクロロヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエステル、アミン、アミド又は複素環式窒素塩基を有する化合物のN-グリシジル誘導体、脂環式エポキシ樹脂などが挙げられる。

## 【0042】

本発明では、熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を用いることが180℃以下の温度で硬化が可能で、ポリアミドイミド樹脂のアミド基に対して反応して熱的、機械的、電気的特性を向上させるため好ましく、2個以上のグリシジル基を持つエポキシ樹脂とその硬化剤、2個以上のグリシジル基を持つエポキシ樹脂とその硬化促進剤または2個以上のグリシジル基を持つエポキシ樹脂と硬化剤、硬化促進剤を用いることが好ましい。またグリシジル基は多いほどよく、3個以上であればさらに好ましい。グリシジル基の数により、配合量が異なり、グリシジル基が多いほど配合量が少なくてもよい。

## 【0043】

エポキシ樹脂の硬化剤、硬化促進剤は、エポキシ樹脂と反応するもの、または、硬化を促進させるものであれば制限なく、例えば、アミン類、イミダゾール類、多官能フェノール類、酸無水物類等が使用できる。アミン類として、ジシアンジアミド、ジアミノジフェニルメタン、グアニル尿素等が使用でき、多官能フェノール類としては、ヒドロキノン、レゾルシノール、ビスフェノールA及びこれらのハロゲン化合物、さらにホルムアルデヒドとの縮合物であるノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂などが使用でき、酸無水物類としては、無水フタル酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、メチルハイミック酸等が使用できる。硬化促進剤としては、イミダゾール類としてアルキル基置換イミダゾール、ベンゾイミダゾール等が使用できる。

## 【0044】

これらの硬化剤または硬化促進剤の必要な量は、アミン類の場合は、アミンの活性水素の当量と、エポキシ樹脂のエポキシ当量がほぼ等しくなる量が好ましい。硬化促進剤である、イミダゾール類の場合は、単純に活性水素との当量比とならず、経験的にエポキシ樹脂100重量部に対して、0.001～10重量部必要となる。多官能フェノール類や酸無水物類の場合、エポキシ樹脂1当量に対して、フェノール性水酸基やカルボキシル基0.6～1.2当量必要である。これらの硬化剤または硬化促進剤の量は、少なければ未硬化のエポキシ樹脂が残り、Tg（ガラス転移温度）が低くなり、多すぎると、未反応の硬化

剤及び硬化促進剤が残り、絶縁性が低下する。エポキシ樹脂のエポキシ当量は、ポリアミドイミド樹脂のアミド基とも反応することができるので考慮に入れることが好ましい。

#### 【0045】

本発明では、プリプレグ用樹脂組成物を有機溶媒中で混合、溶解、分散して得られるワニスを経済基材に含浸、乾燥してプリプレグを作製することができる。このような有機溶媒としては、溶解性が得られるものであれば制限するものでなく、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、スルホラン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

#### 【0046】

プリプレグを得るための樹脂組成物は、式(1)の構造を有するポリアミドイミド樹脂100重量部と熱硬化性樹脂1~200重量部とを含む樹脂組成物であることが好ましく、これによりワニス溶剤の揮発速度が速く、熱硬化性樹脂の硬化反応を促進しない150℃以下の低温でも残存溶剤分を5重量%以下にすることが可能であり、経済基材及び銅箔との密着性の良好な樹脂組成物を得ることができる。

#### 【0047】

樹脂組成物のワニスを経済基材に含浸させ、80℃~180℃の範囲で乾燥させて、プリプレグを製造する。経済基材としては、金属箔張積層板や多層印刷回路板を製造する際に用いられるものであれば特に制限されないが、通常織布や不織布等の経済基材が用いられる。経済基材の材質としては、ガラス、アルミナ、アスベスト、ボロン、シリカアルミナガラス、シリカガラス、チラノ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ジルコニア等の無機繊維やアラミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルサルフォン、カーボン、セルロース等の有機繊維等及びこれらの混抄系があり、特にガラス繊維の織布が好ましく用いられる。プリプレグに使用される経済基材としては、厚みが5~50μmであることが好ましく、また厚み5~50μmのガラスクロスが特に好適に用いられる。厚みが5~50μmのガラスクロスを用いることや本発明の樹脂組成物を用いることで任意に折り曲げ可能な印刷回路板を得ることができ、製造プロセス上での温度、吸湿等に伴う寸法変化を小さくすることが可能となる。

#### 【0048】

プリプレグの製造条件等は特に制限するものではないが、ワニスに使用した溶剤が80重量%以上揮発していることが好ましい。このため、製造方法や乾燥条件等も制限はなく、乾燥時の温度は80℃~180℃、時間はワニスのゲル化時間との兼ね合いで特に制限はない。また、ワニスの含浸量は、ワニス固形分と基材の総量に対して、ワニス固形分が30~80重量%になるようにされることが好ましい。

#### 【0049】

絶縁板、積層板又は金属張積層板の製造方法は次の通りである。本発明におけるプリプレグ又はそれを複数枚積層した積層体に、必要に応じてその片面又は両面に金属箔を重ね、通常150~280℃、好ましくは180℃~250℃の範囲の温度で、通常0.5~20MPa、好ましくは1~8MPaの範囲の圧力で、加熱加圧成形することにより絶縁板、積層板又は金属張積層板を製造することができる。金属箔を使用して金属張積層板とすることにより、これに回路加工を施して印刷回路板とすることができる。

#### 【0050】

本発明に用いられる金属箔は、銅箔やアルミニウム箔が一般的に用いられるが、通常積層板に用いられている5~200μmのものを使用できる。また、ニッケル、ニッケル-リン、ニッケル-スズ合金、ニッケル-鉄合金、鉛、鉛-スズ合金等を中間層とし、この両面に0.5~15μmの銅層と10~300μmの銅層を設けた3層構造の複合箔あるいはアルミニウムと銅箔を複合した2層構造複合箔を用いることができる。

#### 【実施例】

#### 【0051】

以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(合成例1)

環流冷却器を連結したコック付き 25 ml の水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた 1 リットルのセパラブルフラスコに芳香族環を 2 個以上有するジアミンとして DDS (ジアミノジフェニルスルホン) 14.9 g (0.06 mol)、シロキサンジアミンとして反応性シリコンオイル KF-8010 (信越化学工業株式会社製商品名、アミン当量 430) 43.0 g (0.05 mol)、脂肪族ジアミンとしてジェファーマイン D2000 (サンテクノケミカル社製商品名、アミン当量 1000) 72.0 g (0.36 mol)、一般式 (2) で表されるジアミンとしてワンダミン (新日本理化株式会社製商品名) 11.3 g (0.054 mol)、TMA (無水トリメリット酸) 80.7 g (0.42 mol) を非プロトン性極性溶媒として NMP (N-メチル-2-ピロリドン) 589 g を仕込み、80℃で 30 分間攪拌した。そして水と共沸可能な芳香族炭化水素としてトルエン 150 ml を投入してから温度を上げ約 160℃で 2 時間環流させた。水分定量受器に水が約 7.2 ml 以上たまっていること、水の留出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている留出液を除去しながら、約 190℃まで温度を上げて、トルエンを除去した。その後、溶液を室温 (25℃) に戻し、芳香族ジイソシアネートとして MDI (4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート) 55.1 g (0.22 mol) を投入し、190℃で 2 時間反応させた。反応終了後、ポリアミドイミド樹脂の NMP 溶液を得た。

#### 【0052】

##### (合成例 2)

環流冷却器を連結したコック付き 25 ml の水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた 1 リットルのセパラブルフラスコに芳香族環を 2 個以上有するジアミンとして DDS (ジアミノジフェニルスルホン) 14.9 g (0.06 mol)、シロキサンジアミンとして反応性シリコンオイル KF-8010 (信越化学工業株式会社製商品名、アミン当量 430) 51.6 g (0.06 mol)、脂肪族ジアミンとしてジェファーマイン D2000 (サンテクノケミカル社製商品名、アミン当量 1000) 52.0 g (0.26 mol)、一般式 (2) で表されるジアミンとしてワンダミン (新日本理化株式会社製商品名) 11.3 g (0.054 mol)、TMA (無水トリメリット酸) 80.7 g (0.42 mol) を非プロトン性極性溶媒として NMP (N-メチル-2-ピロリドン) 575 g を仕込み、80℃で 30 分間攪拌した。そして水と共沸可能な芳香族炭化水素としてトルエン 150 ml を投入してから温度を上げ約 160℃で 2 時間環流させた。水分定量受器に水が約 7.2 ml 以上たまっていること、水の留出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている留出液を除去しながら、約 190℃まで温度を上げて、トルエンを除去した。その後、溶液を室温 (25℃) に戻し、芳香族ジイソシアネートとして MDI (4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート) 55.1 g (0.22 mol) を投入し、190℃で 2 時間反応させた。反応終了後、ポリアミドイミド樹脂の NMP 溶液を得た。

#### 【0053】

##### (合成例 3)

環流冷却器を連結したコック付き 25 ml の水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた 1 リットルのセパラブルフラスコに芳香族環を 2 個以上有するジアミンとして DDS (ジアミノジフェニルスルホン) 14.9 g (0.06 mol)、シロキサンジアミンとして反応性シリコンオイル KF-8010 (信越化学工業株式会社製商品名、アミン当量 430) 43.0 g (0.05 mol)、脂肪族ジアミンとしてジェファーマイン D2000 (サンテクノケミカル社製商品名、アミン当量 1000) 72.0 g (0.36 mol)、一般式 (2) で表されるジアミンとしてワンダミン (新日本理化株式会社製商品名) 11.3 g (0.054 mol)、TMA (無水トリメリット酸) 80.7 g (0.42 mol) を非プロトン性極性溶媒として NMP (N-メチル-2-ピロリドン) 599 g を仕込み、80℃で 30 分間攪拌した。そして水と共沸可能な芳香族炭化水素としてトルエン 150 ml を投入してから温度を上げ約 160℃で 2 時間環流させた。水分定量受器に水が約 7.2 ml 以上たまっていること、水の留出が見られなくなっていることを確認し、水

分定量受器にたまっている留出液を除去しながら、約190℃まで温度を上げて、トルエンを除去した。その後、溶液を室温(25℃)に戻し、芳香族ジイソシアネートとしてMDI(4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート)60.1g(0.24mol)を投入し、190℃で2時間反応させた。反応終了後、ポリアミドイミド樹脂のNMP溶液を得た。

**【0054】**

## (実施例1)

合成例1のポリアミドイミド樹脂(PAI)のNMP溶液250.0g(樹脂固形分32重量%)とエポキシ樹脂(Ep)としてNC3000(日本化薬株式会社製商品名)40.0g(樹脂固形分50重量%のジメチルアセトアミド溶液)、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.2gを配合し、樹脂が均一になるまで約1時間攪拌した後、脱泡のため24時間、室温(25℃)で静置して樹脂組成物ワニスとした。

**【0055】**

## (実施例2)

合成例1のポリアミドイミド樹脂(PAI)の代わりに、合成例2のポリアミドイミド樹脂(PAI)のNMP溶液を用いた以外は実施例1と同様にして樹脂組成物ワニスを作製した。

**【0056】**

## (実施例3)

合成例1のポリアミドイミド樹脂(PAI)の代わりに、合成例3のポリアミドイミド樹脂(PAI)のNMP溶液を用いた以外は実施例1と同様にして樹脂組成物ワニスを作製した。

**【0057】**

## (比較例1)

合成例1のポリアミドイミド樹脂(PAI)の代わりに、一般式(1)の構造を有しないポリアミドイミド樹脂(PAI)としてKS6600(日立化成工業株式会社製、商品名)のNMP溶液を用いた以外は実施例1と同様に樹脂組成物ワニスを作製した。

**【0058】**

## (プリプレグ及び金属箔張り積層板の作製)

実施例1～3及び比較例1で作製した樹脂組成物ワニスを厚さ0.028mmのガラス布(旭シュエーベル株式会社製、商品名:1037)に含浸後、150℃で15分加熱、乾燥して樹脂分70重量%のプリプレグを得た。

**【0059】**

このプリプレグの両側に厚さ12μmの電解銅箔(古河電工株式会社製、商品名:F2-WS-12)を接着面がプリプレグと合わさるようにして重ね、230℃、90分、4.0MPaのプレス条件で両面銅張積層板を作製した。作製した両面銅張積層板を用い以下に示す評価を行った。

**【0060】**

## (評価項目)

- (1) 得られた両面銅張積層板の銅箔ピール強度(銅箔引き剥がし強さ)を測定した。
  - (2) 260℃及び288℃のはんだ浴に浸漬し、ふくれ、剥がれ等の異常が発生するまでの時間を測定した。
  - (3) 銅箔をエッチングにより除去した積層板を折り曲げ、可とう性を評価した。○:破断なし、×:破断あり。
  - (4) 片面の銅箔をエッチングにより除去した積層板を、121℃、2気圧のPCT飽和条件の吸湿処理を1時間施してから、260℃のはんだ浴に20秒浸漬し、積層板の膨れや剥がれ等の異常の有無を観察した(耐PCT性)。○:異常なし、×:異常あり。
- 結果を表1に示した。

**【0061】**

【表 1】

項目	単位	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
PAI	-	合成例1	合成例2	合成例3	KS6600
PAI/Ep	重量部	80/20	80/20	80/20	80/20
可とう性	-	○	○	○	×
260℃はんだ	秒	>300	>300	>300	150
288℃はんだ	秒	>300	>300	>300	60
耐PCT性	-	○	○	○	×
銅箔ピール強度	kN/m	1.0	0.8	0.9	0.6

## 【0062】

一般式(1)の構造を有するポリアミドイミド樹脂を含む実施例1～3のいずれのプリプレグも、銅箔ピール強度(銅箔引き剥がし強さ)は0.8～1.0 kN/mと高い値を示し良好であった。また、はんだ耐熱性(260℃はんだ、288℃はんだ)は、いずれの温度でも5分以上、ふくれ、剥がれ等の異常が見られなく良好であった。また、可とう性に富み、積層板を任意に折り曲げることが可能であった。また121℃、2気圧のPCT飽和条件の吸湿処理を行っても、260℃、20秒浸漬のはんだ浴で、膨れや剥がれ等の異常はみられなかった。

## 【0063】

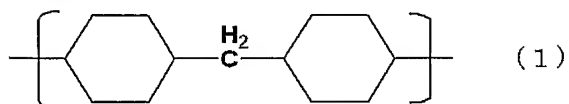
それに対し、比較例1の銅箔ピール強度は0.6 kN/mと低い値であった。また可とう性が乏しく、積層板を折り曲げた際に破断した。またはんだ耐熱性及び耐PCT性に関しても劣り、ふくれ、剥がれ等の異常が見られた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 接着性、寸法安定性、耐熱性に優れ、印刷回路板としたときに折り曲げ可能で電子機器の筐体内に高密度に収納可能な印刷回路板及び該印刷回路板を与えるプリプレグ及び金属箔張積層板を提供する。

【解決手段】 一般式(1)の構造を有する樹脂を含む樹脂組成物を繊維基材に含浸して得られるプリプレグ。



【選択図】 なし



特願 2 0 0 4 - 0 6 0 5 8 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 4 5 5 ]

1. 変更年月日

1 9 9 3 年 7 月 2 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号

氏 名

日立化成工業株式会社